

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 224 078
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86115204.9

51 Int. Cl.⁴: **C07D 409/12**, **A01N 47/44**

22 Anmeldetag: 03.11.86

30 Priorität: 18.11.85 DE 3540840

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

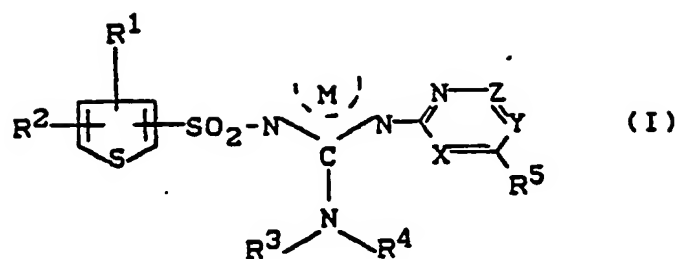
71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Fest, Christa, Dr.**
Im Johannistal 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Kirsten, Rolf, Dr.**
Carl-Langhans-Strasse 27
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Kluth, Joachim, Dr.**
Kurt-Schumacher-Strasse 9
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: **Müller, Klaus-Helmut, Dr.**
Bockhackstrasse 55
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Pflister, Theodor, Dr.**
Lichtenberger Strasse 30
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Priesnitz, Uwe, Dr.**
Severinstrasse 58
D-5650 Solingen(DE)
Erfinder: **Riebel, Hans-Jochem, Dr.**
In Der Beek 92
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Roy, Wolfgang, Dr.**
Walter-Kolb-Strasse 47
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**
Im Waldwinkel 110
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

54 **Thienylsulfonylguanidin-Derivate.**

57 Die Erfindung betrifft neue Thienylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)

EP 0 224 078 A1



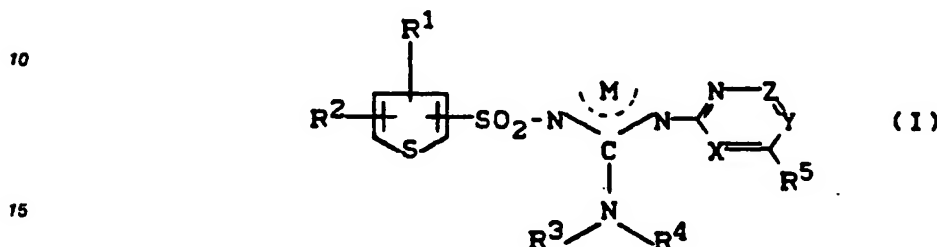
(worin die Reste M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben)
sowie 1 : 1-Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Herbizide.

Thienylsulfonylguanidin-Derivate

Die Erfindung betrifft neue Thienylsulfonylguanidin-Derivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte Guanidine, wie z. B. N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-hydroxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin, herbizid wirksam sind. Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht
5 immer ganz befriedigend (vergl. EP-OS 117 014).

Es wurden nun neue Thienylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches
20 gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch
Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches
gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-
carbonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist] stehen,
R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder für einen Sulfonylrest der Formel R⁶-SO₂-steht, worin
25 R⁶ für den Rest

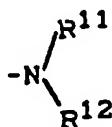


35 steht, worin

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches
gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch
Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches
gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl) - aminosulfonyl oder C₁-C₄-
40 Alkoxy-carbonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist] stehen,
in welcher weiter

R⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,
C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-C₁-C₄-alkyl-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl
oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], für C₁-C₁₂-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
45 Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl
substituiert ist], für C₂-C₁₂-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenyl substituiert ist], für C₂-C₁₂-Alkenyloxy [welches gegebenenfalls durch
Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenyl substituiert ist], für C₁-C₈-
Alkylamino, C₂-C₈-Cycloalkylamino, Di-(C₂-C₈-cycloalkyl)-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht [welche
50 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Phenyl, Phenoxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-
C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert sind], für C₂-C₈-Alkenylamino [welches gegebenenfalls
durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder Phenyl substituiert ist], für Phenylamino oder Benzylamino -
[welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoral-
koxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Cyano, Nitro und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl

- substituiert sind], für Benzyl oder Phenyl steht, wobei letztere gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-amino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl oder Phenyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkynyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkenoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkenylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind], Phenyl, Phenoxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Cycloalkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-aminosulfonylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonylamino substituiert sind und/oder gegebenenfalls benzanelliert sind;
in welcher weiter
- 20 R⁴ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist], C₂-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Phenylethyl oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] oder für Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio, Aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht, oder
- 25 R³ und R⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen [welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoff-Brücke oder durch eine Brücke >N-R³ unterbrochen ist], wobei
R³ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl steht [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Fluoralkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist];
in welcher weiter
- 30 R⁴ für den Rest -OR¹⁰ steht, worin
R¹⁰ für C₁-C₁₂-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxy, Cyano oder Nitro substituiert ist], C₂-C₆-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiert ist], C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Aminocarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, für Phenyl, Phenylethyl, Benzhydryl oder Benzyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind] steht und
in welcher weiter
- 40 R⁴ für den Rest



- steht, worin
- 50 R¹¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und
R¹² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₂-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl [welche gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind], für C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht,
R³ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy,

- C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 X für Stickstoff oder eine -CH-Gruppierung steht,
 Y für Stickstoff oder eine -CR¹¹-Gruppierung steht, worin
 R¹¹ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₂-
 5 Alkoximino-(C₁-C₂-alkyl) steht, und
 Z für Stickstoff oder eine -CR¹²-Gruppierung steht, worin
 R¹² für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(
 C₁-C₄-alkyl)-amino steht und
 M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent steht,
 10 sowie 1:1-Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren gefunden.
 Die allgemeine Formel (I) steht -wenn M für Wasserstoff steht -für die einzelnen Tautomeren der
 Formeln (IA) und (IB)

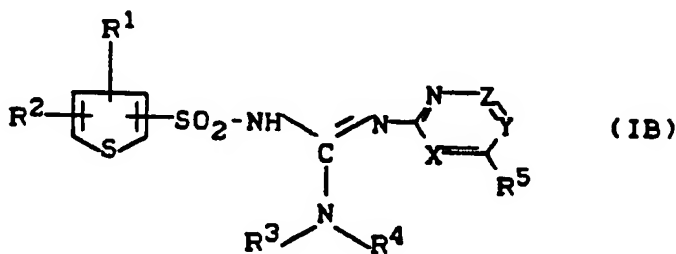
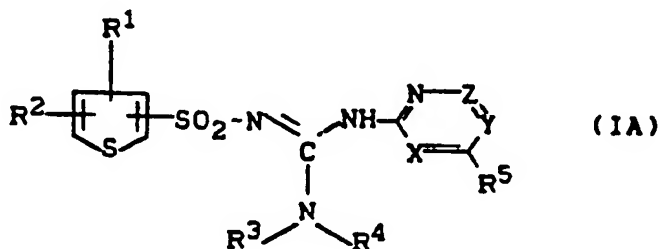
15

20

25

30

35



in welchen

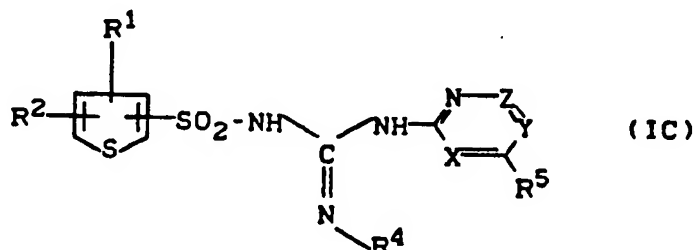
R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,
 sowie für Gemische der Tautomeren (IA) und (IB).

40 Das Mischungsverhältnis (IA)/(IB) hängt von aggregationsbestimmenden Faktoren, wie z. B. Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration ab.

Für den Fall, daß neben M auch R³ für Wasserstoff steht, ist eine weitere tautomere Form (IC) möglich:

45

50



55

Man erhält die neuen Thienylsulfonylguanidin-Derivate der Formel (I)

(a) für den Fall, daß M für Wasserstoff steht,
 wenn man Guanidin-Derivate der Formel (II)